

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-363316
(43)Date of publication of application : 18.12.2002

(51)Int.Cl. C08J 7/04
B32B 27/38
// C08L101:00

(21)Application number : 2002-041320 (71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC
(22)Date of filing : 19.02.2002 (72)Inventor : KUTSUNA TAKAAKI
KIHARA HIDETA

(30)Priority
Priority number : 2001104280 Priority date : 03.04.2001 Priority country : JP

(54) GAS BARRIER COAT FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-halogeneous gas barrier coat film excellent in gas barrier properties.
SOLUTION: This gas barrier coat film is prepared by coating at least one side of a flexible polymer film with a gas barrier layer. The gas barrier layer is formed by curing a composition comprising an epoxy resin and an amine- based curing agent. The curing agent is prepared by reacting (A) m- xylenediamine or p-xylenediamine with (B) a multi-functional compound which has at least one acyl group capable of forming an amide group site by the reaction with a polyamine and capable of forming an oligomer or by reacting (A), (B), and (C) a 1-8C monobasic carboxylic acid and/or its derivative.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-363316

(P2002-363316A)

(43)公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) IntCl.
C 08 J 7/04
B 32 B 27/38
// C 08 L 101:00

識別記号
C E R
C E Z

F I
C 08 J 7/04
B 32 B 27/38
C 08 L 101:00

テーマコード(参考)
C E R P 4 F 0 0 6
C E Z 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-41320(P2002-41320)
(22) 出願日 平成14年2月19日 (2002. 2. 19)
(31) 優先権主張番号 特願2001-104280 (P2001-104280)
(32) 優先日 平成13年4月3日 (2001. 4. 3)
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000004466
三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(72) 発明者 杏名 貴昭
神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内
(72) 発明者 木原 秀太
神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内
(74) 代理人 100117891
弁理士 永井 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性コートフィルム

(57) 【要約】

【課題】 優れたガスバリア性を有する非ハロゲン系ガスバリア性コートフィルムを提供する。

【解決手段】 可携性ポリマーフィルムの少なくとも1面上にガスバリア層がコートされたガスバリア性コートフィルムであって、ガスバリア層がエポキシ樹脂とアミン系硬化剤を成分とする組成物の硬化により形成された層であり、該アミン系硬化剤が下記の(A)と(B)の反応生成物、または(A)、(B)および(C)の反応生成物であることを特徴とするガスバリア性コートフィルム。

(A) メタキシリレンジアミンまたはバラキシリレンジアミン

(B) ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成し、且つオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物

(C) 炭素数1~8の一価カルボン酸および/またはその誘導体

(2)

特開2002-363316

2

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】可撓性ポリマーフィルムの少なくとも1面上にガスバリア層がコートされたガスバリア性コートフィルムであって、ガスバリア層がエポキシ樹脂とアミン系硬化剤を成分とする組成物の硬化により形成された層であり、該アミン系硬化剤が下記の(A)と(B)の反応生成物、または(A)、(B)および(C)の反応生成物であることを特徴とするガスバリア性コートフィルム。

(A)メタキシリレンジアミンまたはバラキシリレンジアミン

(B)ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成し、且つオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物

(C)炭素数1~8の一価カルボン酸および/またはその誘導体

【請求項2】前記エポキシ樹脂が、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、バラアミノフェノールから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールAから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールFから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、フェノールノボラックから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂およびレゾルシンノールから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1つの樹脂である請求項1に記載のガスバリア性コートフィルム。

【請求項3】前記エポキシ樹脂が、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂である請求項1に記載のガスバリア性コートフィルム。

【請求項4】前記(B)多官能性化合物が、アクリル酸、メタクリル酸および/またはその誘導体である請求項1に記載のガスバリア性コートフィルム。

【請求項5】前記可撓性ポリマーフィルムが、ポリオレフィンフィルム、ポリエステルフィルムおよびポリアミドフィルムからなる群より選ばれるフィルムである請求項1に記載のガスバリア性コートフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は食品や医薬品などの包装材料に好適に使用される非ハロゲン系ガスバリア性コートフィルム、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、内容物保存を目的とした包装材料には、透明性、軽量性、経済性等の理由からプラスチックフィルムやシート、あるいはそれらの成形加工品の使

用が主流になっている。食品、医薬品、化粧品などの包装に用いられるプラスチックフィルムの要求性能としては、各種ガスに対するバリア性、透明性、耐レトルト処理性、耐屈曲性、柔軟性、ヒートシール性などが挙げられるが、内容物の性能あるいは性質を保持するという目的から、酸素および水蒸気に対する高いバリア性が特に要求されている。

【0003】一般に熱可塑性プラスチックフィルムのガスバリア性はそれほど高いものではないことから、これらのフィルムにガスバリア性を付与する手段としては従来、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)樹脂をコーティングする手法が主に用いられてきた。しかし、この手法で作製されるPVDCコートフィルムはハロゲン原子を含有しているため焼却時にダイオキシンなどの有害ガスを発生し、環境破壊の原因となる恐れのあることが問題視されている。

【0004】これに代わる技術としてエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物(EVOH樹脂)フィルムやポリビニルアルコール(PVA)コーティング、可撓性ポリマーフィルムにシリカやアルミナなどを蒸着した無機蒸着フィルムなどが知られているが、EVOH樹脂フィルムやPVAコートフィルムは高湿度下で水分に暴露されたり、煮沸処理やレトルト処理を施すとその酸素バリア性が著しく低下するという問題が、また、無機蒸着フィルムはガスバリア層が硬い無機化合物の蒸着により形成されるため、屈曲によりガスバリア層にクラックやピンホールが発生し、ガスバリア性が著しく低下するという問題がある。さらにこのような真空蒸着フィルムはコーティングやラミネートフィルムに比べ、大掛かりな製造装置を必要とし、製造コストの面でも高価格となる。

【0005】一方、非ハロゲン系コーティング技術として、高アミン窒素含有のポリアミン-ポリエポキシドコーティングが知られている(特公平7-91367および特公平7-91368)。しかしながら、このコート材のガスバリア性は包装用フィルムとしては十分に高いものではなく、また高湿度条件下でバリア性が低下することからさらなる改良が望まれる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決し優れたガスバリア性を有する非ハロゲン系ガスバリア性コートフィルムを提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定の組成のコート材により形成されるガスバリア層を基材となる可撓性ポリマーフィルムの上にコートすることによりガスバリア性、および透明性、耐屈曲性、耐レトルト処理性などの諸性能に優れる非ハロゲン系コートフィルムが得られることを見出した。

50 【0008】すなわち本発明は、可撓性ポリマーフィル

(3)

特開2002-363316

- 3
- ムの少なくとも1面上にガスバリア層がコートされたガスバリア性コートフィルムであって、ガスバリア層がエポキシ樹脂とアミン系硬化剤を成分とする組成物の硬化により形成された層であり、該アミン系硬化剤が下記の(A)と(B)の反応生成物、または(A)、(B)および(C)の反応生成物であることを特徴とするガスバリア性コートフィルムに関するものである。
- (A)メタキシリレンジアミンまたはバラキシリレンジアミン
- (B)ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成し、且つオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物
- (C)炭素数1～8の一価カルボン酸および/またはその誘導体
- 【0009】
【発明の実施の形態】本発明において、可撓性ポリマー フィルムはエポキシ樹脂とアミン系硬化剤を主成分とするコート材により形成されるガスバリア層を保持し得るものであればいずれのものでも使用することができ、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系フィルム、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系フィルム、ナイロン6、ナイロン6,6などのポリアミド系フィルム、ポリアクリル系フィルム、ポリスチレン系フィルム、EVA系フィルム、PVA系フィルムなどが挙げられる。この中でもポリオレフィン系フィルム、ポリエステル系フィルム、ポリアミド系フィルムがより好ましい。これらのフィルムは、一軸ないし二軸方向に延伸されているものでもよく、その厚さとしては10～300μm程度、好ましくは10～100μm程度が実用的である。また、可撓性ポリマーフィルムにはコート液をコーティングする際に膜切れやはじきなどの欠陥のないガスバリア層となる塗膜が形成されるように、火炎処理やコロナ放電処理などの各種表面処理が実施されることが望ましい。このような処理は可撓性ポリマーフィルムに対するガスバリア層の良好な接着を促進する。
- 【0010】続いて、本発明のガスバリア層を形成するコート材について以下に説明する。本発明におけるコート材はエポキシ樹脂とアミン系硬化剤を主成分とする特徴としている。
- 【0011】本発明のコート材において、エポキシ樹脂は飽和または不飽和の脂肪族化合物や脂環式化合物、芳香族化合物、あるいは複素環式化合物のいずれであってよいが、高いガスバリア性の発現を考慮した場合には芳香環を分子内に含むエポキシ樹脂が好ましい。具体例としては、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、バラアミノフェノールから誘導されたグリシ
- 4
- ジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールAから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールFから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、フェノールノボラックから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂およびレゾルシノールから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1つの樹脂が挙げられる。この中でもメタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂が特に好ましい。さらに、柔軟性や耐衝撃性、耐湿熱性などの諸性能を向上させるために、上記の種々のエポキシ樹脂を適切な割合で混合して使用することもできる。
- 【0012】本発明におけるエポキシ樹脂は、各種アルコール類、フェノール類およびアミン類とエビハロヒドリンの反応により得られる。例えば、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂は、メタキシリレンジアミンにエビクロルヒドリンを付加させることで得られる。ここで、前記グリシジルアミン部位は、キシリレンジアミン中のジアミンの4つの水素原子と置換できる、モノー、ジー、トリーおよび/またはテトラグリシジルアミン部位を含む。モノー、ジー、トリーおよび/またはテトラグリシジルアミン部位の各比率はメタキシリレンジアミンとエビクロルヒドリンとの反応比率を変えることで変更することができる。例えば、メタキシリレンジアミンに約4倍モルのエビクロルヒドリンを付加反応させることにより、主としてテトラグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂が得られる。
- 【0013】本発明におけるエポキシ樹脂は、各種アルコール類、フェノール類およびアミン類に対し過剰のエビハロヒドリンを水酸化ナトリウム等のアルカリ存在下、20～140°C、好ましくはアルコール類、フェノール類の場合は50～120°C、アミン類の場合は20～70°Cの温度条件で反応させ、生成するアルカリハログン化物を分離することにより合成される。生成したエポキシ樹脂の数平均分子量は各種アルコール類、フェノール類およびアミン類に対するエビハロヒドリンのモル比により異なるが、約80～4000であり、約200～1000であることが好ましく、約200～500であることがより好ましい。
- 【0014】本発明におけるアミン系硬化剤は、下記の(A)と(B)の反応生成物、または(A)、(B)および(C)の反応生成物である。
- (A)メタキシリレンジアミンまたはバラキシリレンジアミン
- (B)ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成し、且つオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物
- (C)炭素数1～8の一価カルボン酸および/またはその誘導体

(4)

特開2002-363316

5

【0015】前記(B)多官能性化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、こはく酸、リンゴ酸、酒石酸、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ビロメリット酸、トリメリット酸などのカルボン酸およびその誘導体、例えばエステル、アミド、酸無水物、酸塩化物などが挙げられ、特にアクリル酸、メタクリル酸およびそれらの誘導体が好ましい。また、前記(C)炭素数1～8の一価カルボン酸および／またはその誘導体は、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、グリコール酸、安息香酸などの一価のカルボン酸およびそれらの誘導体、例えばエステル、アミド、酸無水物、酸塩化物などが挙げられる。これらを前記(B)多官能性化合物と併用してポリアミンと反応させてもよい。

【0016】本発明におけるアミン系硬化剤における(A)メタキシリレンジアミンまたはバラキシリレンジアミンと、(B)ポリアミン(メタキシリレンジアミンまたはバラキシリレンジアミン)との反応によりアミド基部位を形成し、且つオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物との反応は、多官能性化合物としてカルボン酸、エステル、アミドを使用する場合には0～100°Cの条件下でポリアミン類と多官能性化合物とを混合し、100～300°C、好ましくは130～250°Cの条件下で脱水、脱アルコール、脱アミンによるアミド基形成反応を行うことにより実施される。アミド基形成反応の際には反応を完結させるために必要に応じて反応の最終段階において反応装置内を減圧処理することもできる。また、必要に応じて非反応性の溶剤を使用して希釈することもできる。更に脱水剤、脱アルコール剤として、亜リン酸エ斯特類などの触媒を添加することもできる。一方、多官能性化合物として酸無水物、酸塩化物を使用する場合には0～150°C、好ましくは0～100°Cの条件下で混合後、アミド基形成反応を行うことにより実施される。アミド基形成反応の際には反応を完結させるために必要に応じて反応の最終段階において反応装置内を減圧処理することもできる。また、必要に応じて非反応性の溶剤を使用して希釈することもできる。更にビリジン、ピコリン、ルチジン、トリアルキルアミンなどの3級アミンを添加することもできる。

【0017】また、本発明におけるアミン系硬化剤を合成する際の反応比は、ポリアミン成分に対する多官能性化合物のモル比が0.3～0.95の範囲が好ましい。反応により導入されるアミド基部位は高い凝集力を有しており、アミン系硬化剤中に高い割合でアミド基部位が存在することにより、より高い酸素バリア性および可撓性ポリマーフィルムへの良好な接着強度が得られる。

【0018】本発明におけるコート材の主成分であるエポキシ樹脂とアミン系硬化剤の配合割合については、一般にエポキシ樹脂とアミン系硬化剤との反応によりエポキシ樹脂硬化物を作製する場合の標準的な配合範囲であってよい。具体的には、エポキシ樹脂中のエポキシ基の

数に対するアミン系硬化剤中の活性水素数の比が0.5～5.0、好ましくは0.8～3.0の範囲である。

【0019】本発明におけるガスバリア層は、エポキシ樹脂とアミン系硬化剤を主成分とするコート材を必要に応じてある種の適切な有機溶媒および／または水で希釈したコート液とし、該コート液を可撓性ポリマーフィルム上にコーティング後、必要により乾燥、熱処理することにより形成される。すなわち、コート液の調整の際にはそのエポキシ樹脂硬化物を得るために十分なコート材の濃度で実施されるが、これは開始材料の選択により変化させることができ、コート液中のコート材の濃度は選択した材料の種類およびモル比などにより、溶剤による希釈をしない場合から、ある種の適切な有機溶媒および／または水を用いて約5重量%程度の濃度に希釈する場合までの様々な状態をとり得る。同様に、硬化反応温度は室温から約140°Cまでの様々なものであってよい。適切な有機溶媒としては、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブロボキシエタノール、2-ブロキシエタノール、1-メトキシ-2-ブロバノール、1-エトキシ-2-ブロバノール、1-ブロボキシ-2-ブロバノールなどのグリコールエーテル類、メタノール、エタノール、1-ブロバノール、2-ブロバノール、1-ブタノール、2-ブタノールなどのアルコール類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒、トルエン、キシレン、酢酸エチルなどの非水溶性系溶媒などが挙げられるが、メタノール、酢酸エチルなどの比較的低沸点の溶媒がより好ましい。

【0020】コート液を可撓性ポリマーフィルムにコーティングする場合においては、基材の表面の潤滑を助けるために、本発明のコート液の中に、シリコンあるいはアクリル系化合物といった潤滑剤を添加しても良い。適切な潤滑剤としては、ピックケミー社から入手しうるBYK331、BYK333、BYK348、BYK381などがある。これらを添加する場合には、硬化反応物の全重量を基準として0.01重量%～2.0重量%の範囲が好ましい。

【0021】また、本発明のガスバリア性コートフィルムのガスバリア性、耐衝撃性などの諸性能を向上させるために、コート材の中にシリカ、アルミナ、マイカ、タルク、アルミニウムフレーク、ガラスフレークなどの無機フィラーを添加しても良い。フィルムの透明性を考慮した場合には、このような無機フィラーが平板状であることが好ましい。これらを添加する場合には、硬化反応物の全重量を基準として0.01重量%～10.0重量%の範囲が好ましい。

【0022】本発明において、コート液を可撓性ポリマーフィルムにコーティングする際の塗装形式としては、ロールコーティングやスプレーコーティング、エアナイフコーティング、浸漬、はけ塗りなどの一般的に使用されるコーティング形式のいずれも使用され得る。この中

(5)

特開2002-363316

8

7

でもロールコーティングまたはスプレーコーティングが好ましい。例えば、硬化性塗料成分を塗布するための一般的なロールコートあるいはスプレー技術および設備が適用され得る。

【0023】コート液を可撓性ポリマーフィルムに塗布、乾燥・熱処理した後のガスバリア層の厚さは0.1~100μm、好ましくは0.5~10μmが実用的である。0.1μm未満では十分なガスバリア性が發揮し難く、一方100μmを超えるとその膜厚にムラが生じる。

【0024】本発明において、上記のようにして製造されたガスバリア性コートフィルムを各種包装材料用途に使用する際には、ガスバリア層の上に少なくとも1層以上の可撓性ポリマーフィルム層、kartonなどの紙層、アルミや銅などの金属箔層、酸素吸収層などをさらに積層してもよい。上記積層フィルムを製造する場合においては、ドライラミネートや押出しラミネートなど一般的なラミネートフィルムを製造する方法がいずれも使用され得る。

【0025】

【実施例】以下に本発明の実施例を紹介するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

【0026】アミン系硬化剤A

反応容器に1molのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下60°Cに昇温し、0.67molのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下した。滴下終了後120°Cで1時間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら3時間で180°Cまで昇温した。100°Cまで冷却し、固体分濃度が70重量%になるように所定量のメタノールを加え、アミン系硬化剤Aを得た。

【0027】アミン系硬化剤B

反応容器に1molのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下60°Cに昇温し、0.50molのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下した。滴下終了後120°Cで1時間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら3時間で180°Cまで昇温した。100°Cまで冷却し、アミン系硬化剤Bを得た。

【0028】アミン系硬化剤C

反応容器に1molのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下120°Cに昇温し、0.50molのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下し、120°Cで0.5時間攪拌した。さらに0.17molのリンゴ酸を少量ずつ添加し、0.5時間攪拌した。生成する水およびメタノールを留去しながら3時間で180°Cまで昇温した。100°Cまで冷却し、固体分濃度が70重量%になるように所定量のメタノールを加え、アミン系硬化剤Cを得た。

【0029】アミン系硬化剤D

反応容器に1molのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下120°Cに昇温し、0.67molのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下し、120°Cで0.5時間攪拌した。さらに0.33molの酢酸を0.5時間かけて滴下し、1時間攪拌し

た。生成する水およびメタノールを留去しながら3時間で180°Cまで昇温した。100°Cまで冷却し、固体分濃度が70重量%になるように所定量のメタノールを加え、アミン系硬化剤Dを得た。

【0030】アミン系硬化剤E

反応容器に1molのテトラエチレンペニタミンを仕込んだ。窒素気流下100°Cに昇温し、0.4molのビスフェノールAから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製：エピコート828）を1時間かけて滴下し、さらに2時間攪拌した。固体分濃度が40重量%になるように所定量のメタノールを加え、アミン系硬化剤Eを得た。

【0031】また、各種ガスバリア性の評価方法は以下の通りである。

（酸素透過率（cc/m²・day・atm））酸素透過率測定装置（モダンコントロール社製、OX-TRAN10/50A）を使用して、コートフィルムの酸素透過率を23°C、相対湿度60%の条件下で測定した。また、高湿度下での酸素透過率については23°C、相対湿度80%、90%の各条件下で測定した。

（耐屈曲性（ゲルボーラー処理後の酸素透過率（cc/m²・day・atm）））ゲルボーラー（理学工業社製）を用いて360度のひねりを50回加えたコートフィルムの酸素透過率を23°C、相対湿度60%の条件下で測定した。

（レトルト処理後の酸素透過率（cc/m²・day・atm））Retort Food Autoclave（Tomy社製）を用いて121°Cで30分間レトルト処理を施したコートフィルムの酸素透過率を23°C、相対湿度60%の条件下で測定した。

30 （水蒸気透過率（g/m²・day））JISZ-0208に指定されている方法を用い、コートフィルムの水蒸気透過率を40°C、相対湿度90%の条件下で測定した。

（層間接着性（g/15mm））コートフィルムのガスバリア層の上に、厚み40μmの直鎖状低密度ポリエチレンフィルム（東洋紡（株）製：リックス）を110°Cのヒートローラーを用いて貼り合わせ試験片を作製した。JISK-6854に指定されている方法を用い、層間接着性をT型剥離試験により100mm/minの剥離速度で測定した。

【0032】実施例1

40 アミン系硬化剤Aを90重量部およびメタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂（三菱ガス化学（株）製：TETRAD-X）を50重量部含むメタノール/酢酸エチル=1/1溶液（固体分濃度：30重量%）を作製し、そこにアクリル系潤滑剤（ピック・ケミー社製：BYK381）を0.02重量部加え、よく攪拌した。このコート液を厚み20μmの延伸ポリプロピレンフィルム（東洋紡（株）製：バイレン）にバーコーターNo.6を使用してコーティングし、60°Cで1時間硬化させることによりコートフィルムを得た。ガスバリア層の厚みは約3μmであった。得られたコートフィルムに

(6)

特開2002-363316

9

についてそのガスバリア性および層間接着性を評価した。
結果を表1に示す。

【0033】実施例2

アミン系硬化剤Aの代わりにアミン系硬化剤Bを66重量部用いた以外は実施例1と同様の方法で作製し、評価を行った。

【0034】実施例3

アミン系硬化剤Aの代わりにメタキシリレンジアミンとメタクリル酸メチルのモル比が約2:1のメタキシリレンジアミンとメタクリル酸メチルとの反応生成物（三菱ガス化学（株）製；ガスカミン340）を70重量部用いた以外は実施例1と同様の方法で作製し、評価を行った。

【0035】実施例4

アミン系硬化剤Aの代わりにアミン系硬化剤Cを100重量部用いた以外は実施例1と同様の方法で作製し、評価を行った。

【0036】実施例5

アミン系硬化剤Aの代わりにアミン系硬化剤Dを144重量部用いた以外は実施例1と同様の方法で作製し、評価を行った。

【0037】実施例6

* メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシルアミン部位を有するエポキシ樹脂の代わりにビスフェノールFから誘導されたジグリシルエーテル部位を有するエポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製；エピコート807）を50重量部用い、アミン系硬化剤Aを77重量部用いた以外は実施例1と同様の方法で作製し、評価を行った。

【0038】比較例1

メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシルアミン部位を有するエポキシ樹脂の代わりにビスフェノールAから誘導されたグリシルエーテル部位を有するエポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製；エピコート828）を50重量部、アミン系硬化剤Aの代わりにアミン系硬化剤Eを27重量部用いた以外は実施例1と同様の方法で作製し、評価を行った。

【0039】比較例2

厚み約20μmのPVDCコート延伸ポリプロピレン（KOPP）フィルム（ダイセル化学（株）製；セネシKOP#1000）について実施例1と同様の評価を行なった。

20 【0040】

* 【表1】

| | 酸素透過率 (cc/m ² · day · atm) | 水蒸気透過率 (g/m ² · day) | 層間接着性(g/15mm) f: OPPフィルム破壊 |
|------|--|------------------------------------|-------------------------------|
| 実施例1 | 7 | 7 | 250f |
| 実施例2 | 9 | 7 | 250f |
| 実施例3 | 13 | 7 | 250f |
| 実施例4 | 5 | 7 | 250f |
| 実施例5 | 8 | 7 | 250f |
| 実施例6 | 20 | 7 | 250f |
| 比較例1 | 103 | 7 | 80 |
| 比較例2 | 7 | 6 | 測定不可 |

【0041】実施例7

実施例1で作製したコートフィルムの高湿度下（相対湿度80%、90%）での酸素透過率、耐屈曲性、およびレトルト処理後の酸素透過率について評価した。結果を表2に示す。

【0042】比較例3

比較例2のフィルムについて実施例6と同様の評価を行なった。

※なった。

【0043】比較例4

厚み約20μmのPVAコートOPP（レンゴー（株）製；レンバリアR1）について実施例6と同様の評価を行なった。

【0044】

40 【表2】

| | 酸素透過率 (cc/ m ² · day · atm) | | | | |
|------|--|-------|-------|--------------|---------|
| | 60%RH | 80%RH | 90%RH | グルボーアルコール処理後 | レトルト処理後 |
| 実施例7 | 7 | 13 | 32 | 32 | 11 |
| 比較例3 | 7 | 7 | 10 | 170 | 11 |
| 比較例4 | 1 | 120 | >1000 | - | - |

【0045】

【発明の効果】本発明のガスバリア性コートフィルムは 50 非ハロゲン系ガスバリアコート材を使用していることか

ら環境への負荷が小さい。さらに、本発明のガスバリア

(7)

特開2002-363316

11

性コートフィルムは高いガスバリア性に加え、層間接着性、高湿度下におけるガスバリア性、耐屈曲性、耐レトルト処理性などの諸性能についても優れていることから、*

12

* 高ガスバリア性が要求される食品や医薬品などの包装材料を始めとする様々な用途に応用される。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F006 AA12 AA15 AA19 AA22 AA35
AA36 AB34 BA05 CA07 DA04
4F100 AH02B AH03B AK01A AK01B
AK03A AK07 AK42A AK46A
AK53B BA02 BA07 CA02B
GB15 GB23 JD02 JD02B